UEBER

TRIPHENYLMETHYLTOLUIDINE

UND

IHRE WICHTIGSTEN DERIVATE

SOWIE UEBER

DIE EINWIRKUNG VON ALUMINIUMCHLORID AUF TOLUOL UND CHLORPIKRIN RESP. CHLOROFORM BEI GEGENWART VON SCHWEFELKOHLENSTOFF.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

OTTO WITTICH,

DIEZ A. D. LAHN.

DARMSTADT.

L. C. WITTICH'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1885.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0208

SEINER LIEBEN MUTTER

in dankbarer Verehrung gewidmet

vom

VERFASSER.

Von den zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe angegebenen synthetischen Methoden eignet sich die von Friedel und Crafts am besten zur Gewinnung des Triphenylmethans, eines Kohlenwasserstoffes, der insofern ein besonderes Interesse bietet, als von ihm die Anilinfarbstoffe und die Phtaleïne deriviren. Nach dieser Methode erhält man dasselbe, wenn man Benzol und Chloroform bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in bestimmten Verhältnissen auf einander einwirken lässt.

Für das Triphenylmethan ist nun kürzlich eine neue Darstellungsmethode, die bequemer ist und namentlich bessere Ausbeute liefert, als die von Friedel und Crafts, von Elbs[1]) angegeben worden. Es lässt sich dies am besten aus folgender Tabelle ersehen, worauf sowohl die auf die eine als auch auf die andere Art erhaltene Menge Triphenylmethan verzeichnet ist.

---

[1]) Berl. Berichte XVI. 1274.

Triphenylmethan dargestellt von	gewonnen aus			Ausbeute	
	Chloroform.	Benzol.	Aluminiumchlorid.	im Ganzen	umgerechnet auf 1000 Theile Benzol.
	gr	gr	gr	gr	Theile
Friedel u. Crafts	200	1000	80	150	150
E. u. O. Fischer	700	3500	1050	200	57
C. Vincent . .	100	1000	80	67	67
Kölliker . . .	800	2800	1000	250	89
	Chlorpikrin.				
Elbs	250	500	250	200	400
„	50	150	40	48	320

Das hierzu verwendete Chlorpikrin wurde von der Leipziger Anilinfabrik Beyer und Kegel, in Fürstenberg a. Oder bezogen.

Zur Darstellung des Triphenylmethans verfährt man nach Elbs folgendermassen:

Man trägt in ein Gemisch von 1 Mol. Chlorpikrin und 4—5 Mol. Benzol nach und nach 1 Mol. Aluminiumchlorid, wobei sich die Flüssigkeit bräunt und stark erwärmt, indem eine heftige Chlorwasserstoffsäureentwicklung beginnt. Nach beendigtem Chloraluminiumzusatz erwärmt man noch gelinde 1 -2 Tage auf dem Wasserbade, bis alle Salzsäureentwicklung aufgehört

hat. Nach dem Erkalten giesst man vorsichtig Wasser zu der Harzmasse und destillirt mit Wasserdampf.

Hierbei bemerkt man, dass geringe Mengen Stickoxyd mit Salzsäuredämpfen gemischt durch den Kühler entweichen, während der grösste Theil der abgespaltenen Nitrogruppe in Form von salpetriger Säure im wässerigen Auszug des Reactionsproductes sich findet. Der schwarzbraune Rückstand wird zur Vertreibung des Wassers in einer geräumigen Schale im Luftbade so lange unter Umrühren auf 120 ° C. erhitzt, bis die ganze Masse ruhig fliesst.

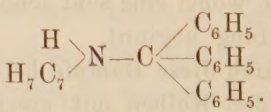
Hierauf vermischt man die noch flüssige Substanz sorgfältig mit wenig Zinkstaub, um das bei der Reaction entstandene Triphenylcarbinol zu Triphenylmethan zu reduciren, giesst sie in eine Retorte und destillirt. Das dabei übergehende Oel erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche man in heissem Alkohol auflöst, woraus sich beim Erkalten desselben lange weisse Nadeln ausscheiden, die bei 92 ° C. schmelzen und alle Eigenschaften des Triphenylmethans besitzen. In der von den Krystallen abfiltrirten alkoholischen Lösung setzt sich beim Verdunsten derselben ein schweres, dunkel gefärbtes Oel ab, welches noch viel Triphenylmethan und ausserdem noch Diphenylmethan, Benzophenon und noch etwas Anthracen enthält. Um daraus das Triphenylmethan zu gewinnen, vermischt man das Oel mit ca. dem halben Volum Benzol, wobei sich die hellgelbe, strahlig krystallinische Benzolverbindung des Triphenylmethans bildet. Man erhält sie leicht rein durch Abpressen

Gasleitungsröhre hindurchgeht. Letztere ist mit einem Trichter oder einem Retortenhals so verbunden, dass die weitere Oeffnung desselben nur wenig unter Wasser taucht. Die in das Wasser eintretenden Dämpfe werden von demselben vollständig absorbirt, während ein Zurücksteigen des Wassers in den Apparat unmöglich ist. Ist fast alles Brom zugesetzt, so steigert man die Temperatur des Oelbades auf 160° C. und lässt den Rest des Bromes zutropfen. In nicht weniger als einer Stunde ist die ganze Bromirung beendigt. Alsdann lässt man den Inhalt des Kolbens erkalten und löst die Masse in Schwefelkohlenstoff, woraus das Bromid in prachtvollen hellgelben durchsichtigen Krystallen sich ausscheidet. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 152° C.

Die Krystalle sind in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin leicht, in Schwefelkohlenstoff noch leichter löslich.

Die aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirte Substanz wird, um sie von noch beigemischter Bromwasserstoffsäure zu befreien, einige Zeit über Natronkalk unter den Exsiccator gestellt. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich das Bromid. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Triphenylmethyl-o-Toluidin.



Diese Base ist homolog mit dem Anilid[1]) und wird auf eine ähnliche Weise wie dieses erhalten.

[1]) Das Hauptresultat dieses Theiles der Arbeit wurde gemeinsam mit Herrn Elbs kurz in den Berl. Berichten XVII. 705 und 706 veröffentlicht, um die ungestörte Bearbeitung zu sichern.

Man fügt zu einer Lösung von 1 Mol. des Bromids in kryst. Benzol oder absol. Aether unter Umrühren etwas mehr als die berechnete Menge (2 Mol.) in kryst. Benzol gelöstes o-Toluidin, wobei sogleich ein dicker Niederschlag entsteht, während das Triphenylmethyl-o-Toluidin in der Lösung sich befindet. Der Process verläuft also, ganz analog wie beim Anilin, nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3\ CBr + 2C_7H_7NH_2 = (C_6H_5)_3\ CNHC_7H_7 + C_7H_7NH_2HBr.$$

Nachdem die Masse einige Zeit gestanden, destillirt man mit Dampf. Man erhält so eine feste, durch eine geringe Menge eines schwarzen Farbstoffs verunreinigte Substanz; in der wässrigen Lösung ist das bromwasserstoffsaure Salz von o-Toluidin. Letztere giesst man ab und wäscht den Rückstand mit Alkohol etwas aus, löst ihn dann in Benzol oder Aether, wodurch man die Base sofort in reinem Zustande erhält.

Aus der Lösung krystallisirt sie in glänzenden Prismen, welche bei 142° C. schmelzen. In Alkohol lösen sie sich schwer, in Aether leichter, in Benzol sehr leicht.

Verbrennung.

0,212 gr Substanz gaben 0,6958 gr CO_2 und 0,12875 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_5)_3CNHC_7H_7$:
C 89,5 %	89,4 %
H 6,7 %	6,6 %,

Die Darstellung von Salzen ist deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft, weil äusserst leicht unter Wasseraufnahme Spaltung in Triphenylcarbinol und die entsprechenden Salze des o-Toluidins eintritt.

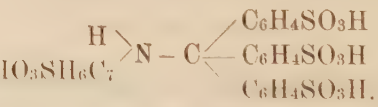
Versetzt man die ätherische Lösung der Base, welcher viel Alkohol zugesetzt ist, mit wässrigem Platinchlorid, so ensteht sofort ein gelber Niederschlag, welcher sich als o-Toluidinplatinchlorid erwies.

Im Filtrat musste nun das Triphenylcarbinol enthalten sein, deshalb wurde ersteres zur Verjagung des Aethers auf dem Wasserbade erwärmt. Es scheidet sich dann eine flockige Masse aus, welche man zunächst mit Salzsäure, dann mit Wasser auswäscht und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt, der bei 160° C. liegt, als Triphenylcarbinol.

Das Doppelsalz zersetzte sich also bei der Gegenwart von Wasser im Sinne folgender Gleichung:

$$[(C_6H_5)_3CNHC_7H_7HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O = (C_6H_5)_3COH + (C_7H_7NH_2HCl)_2PtCl_4.$$

Triphenylmethyl-o-Toluidintetrasulfonsäure.



Man trägt die gut getrocknete Base langsam in einen grossen Ueberschuss von Pyroschwefelsäure und erwärmt gelinde in einem Luftbade, bis der grösste Theil der Dämpfe ausgetrieben ist. Die Temperatur

darf hierbei nicht höher wie 60° C. sein. Das Reactionsproduct giesst man in viel Wasser und setzt so lange Bleiglätte zu, bis die Schwefelsäure fast ganz neutralisirt ist, hierauf macht man mit Barytwasser alkalisch, wobei sich die anfangs farblose Flüssigkeit tief orangegelb färbt.

Diese Sulfosäure zeigt also ein ganz ähnliches Verhalten, wie die von Elbs erhaltene Triphenylmethylanilintetrasulfonsäure, welche in wässeriger, saurer oder neutraler Lösung farblos, in alkalischer tief orangegelb ist.

Die so alkalisch gemachte Lösung wird ausserdem noch erwärmt und zuletzt leitet man Dampf und Kohlensäure (reine) gleichzeitig ein, um den entstandenen sauren kohlensauren Baryt in das neutrale kohlensaure Salz zu verwandeln. Nachdem aller Baryt neutralisirt ist, filtrirt man, dampft das Filtrat bis auf einen kleinen Rest ein und lässt die intensiv dunkelroth gefärbte Lösung langsam an der Luft verdunsten.

Aus dieser dickflüssigen Masse scheiden sich kleine körnige Krystalle aus, welche mit Alkohol ausgewaschen nur noch eine schwach röthliche Färbung zeigen.

Zur vollständigen Beseitigung des den Krystallen anhaftenden Wassers wurden dieselben zunächst zwischen Filtrirpapier abgepresst, dann bei 100° C. getrocknet und analysirt.

Die freie Sulfosäure, sowie das Baryumsalz sind in Wasser äusserst leicht löslich. Letzteres erhält man am leichtesten rein, wenn man die concentrirte wässerige Lösung in Alkohol giesst; es stellt dann einen weissen, krystallinischen Niederschlag dar.

Baryumbestimmung.

0,378 gr Substanz gaben 0,1888 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,111 gr Ba.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{19}NS_4O_{12}Ba_2$:
Ba	29,3%	29,18%.

Schwefelbestimmung.

0,5777 gr Substanz gaben 0,5704 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,0783 gr S.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{19}NS_4O_{12}Ba_2$:
S	13,5%	13,6%.

Die Schwefelbestimmung wurde folgendermassen ausgeführt. Die fein gepulverte Substanz wurde mit dem 8fachen Gewicht eines Gemenges von Soda und Salpeter sorgfältig vermischt und längere Zeit in einem Porzellantiegel geschmolzen. Die Schmelze wurde erkalten lassen und mit heissem Wasser behandelt. Das Filtrat wurde alsdann mit Salzsäure übersättigt, die Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure entfernt und dann die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

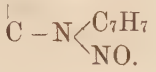
Verbrennung.

Dieselbe geschah mit chromsaurem Blei und vorgelegter reducirter Kupferspirale im offenen Rohre.

0,3395 gr Substanz ergaben 0,4046 gr CO_2 entsprechend 0,1103 gr C, die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{19}NS_4O_{12}Ba_2$
C	32,4%	32,2%
H	—	2,02%.

Nitrosotriphenylmethyl-o-Toluidin.



Lässt man die ätherische Lösung des Amins mit überschüssigem Amylnitrit längere Zeit stehen, so erhält man ein Gemenge von gelben und rothbraunen Krystallen, welche durch Auslesen von einander getrennt wurden.

Die ersteren erwiesen sich durch den Schmelzpunkt 142° C. sowohl, als auch durch eine Stickstoff bestimmung als unverändertes Triphenylmethyl-o-Toluidin, während die anderen als die Nitrosoverbindung zu betrachten sind. Letztere entsteht jedoch nur in kleiner Menge, so dass es nicht möglich war, dieselbe zu analysiren. Es gelingt schwer, dieselbe von den noch anhängenden gelben Krystallen vollständig zu befreien, da sie sehr leicht zersetzlich ist.

Aus diesem Grunde kann auch der Schmelzpunkt nicht genau angegeben werden, sondern nur annähernd richtig. Die Substanz zeigte den Schmelzpunkt 160° C.

Stickstoffbestimmung.

0,3156 gr Substanz ergaben 12 CcmN bei einem Druck von 741 mm und einer Temperatur von 21° C. Dies ergibt auf 760 mm Druck und 0° C. reducirt einen Gehalt von 4,2 % N.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_5)_3CNHC_7H_7$:
N	4,2%	4,0%.

Triphenylmethyl-p-Toluidin.

$$(C_6H_5)_3$$
$$C—N\begin{matrix}C_7H_7\\H.\end{matrix}$$

Diese Base erhält man auf die gleiche Weise wie das Triphenylmethyl-o-Toluidin aus Triphenylmethylbromid und Paratoluidin.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf erhaltene feste Substanz wird, nachdem sie mit Alkohol ausgewaschen, in Aether gelöst und derselbe verdunsten lassen. Man erhält so schöne, flächenreiche Krystalle, die bei 177° C. schmelzen. Diese lösen sich in Alkohol sehr schwer, leichter in Aether und Benzol und verwittern beim Liegen an der Luft. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Verbrennung.

0,2124 gr Substanz lieferten 0,6982 gr CO_2, entsprechend 0,1904 gr C und 0,1321 gr H_2O entsprechend 0,014677 gr H.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_5)_3CNHC_7H_7$:
C	89,5%	89,4%
H	6,8%	6,6%.

Was bei der Darstellung der Salze des Triphenylmethyl-o-Toluidins gesagt wurde, gilt auch hier.

Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Platinchlorid zu der ätherischen Lösung der Base entsteht ein aus prachtvollen, goldgelben Blättchen bestehender Niederschlag. Dieselben schmolzen bei 250° C. unter Zersetzung.

Die Platin- und Chlorbestimmung des luftrockenen Salzes ergab, dass dasselbe das Platindoppelsalz von

Paratoluidin war, hierbei wurde die Wallach'sche Methode [1]) angewandt.

0,4361 gr Substanz ergaben 0,0976 gr Pt und 0,4361 gr Ag Cl, daraus berechnen sich für die Formel $(C_6H_4CH_3NH_2HCl)_2PtCl_4$ folgende Werthe Pt = 31,4 % und Cl = 34,0 %.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	31,4 %	30,6 %
Cl	34,0 %	33,86 %.

Im Filtrate wurde das Triphenylcarbinol nachgewiesen.

Der Versuch, das oxalsaure Salz der Base zu erhalten, misslang gleichfalls. Als die ätherische Lösung der Base, mit der ätherischen Lösung von Oxalsäure vermischt, einige Tage gestanden, schieden sich daraus lange glänzende Nadeln ab, welche bei 173° C. unter theilweiser Zersetzung schmolzen.

Dieselben wurden leicht vermöge ihrer Krystallform, sowie durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Alkohol und Aether als oxalsaures Paratoluidin erkannt, welches in Aether kaum löslich, in Alkohol aber und besonders in Wasser sich mit Leichtigkeit auflöste, während oxalsaures Triphenylmethyl-p-Toluidin in Wasser unlöslich sein müsste.

Um schliesslich ganz sicher zu sein, dass ich es hier mit oxalsaurem Paratoluidin zu thun hatte, stellte ich mir dasselbe dar, indem ich Paratoluidin in Wasser brachte, worin es unlöslich ist und nun unter Erwärmen so lange Oxalsäure zusetzte, bis sich alles Paratoluidin in Wasser gelöst hatte. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das oxalsaure Salz in feinen

---

[1]) B. B. 14. 753.

Das dabei erhaltene feste Product wurde in Chloroform gelöst, nachdem man es zuvor mit etwas Alkohol ausgewaschen hat. Aus dieser Lösung erhält man jedoch kein reines Product, sondern neben Krystallen noch eine harzige Masse, welche schwer zu entfernen ist. Dadurch, dass die Krystalle wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurden, konnten sie endlich in reinem Zustand erhalten werden. Die Verbindung schmolz bei 156 ° C. Da es mir leider nicht gelingen wollte, eine grössere Menge der Substanz zu erhalten, so musste die Analyse derselben unterbleiben.

Zweiter Theil.

Ueber die Einwirkung des Chloraluminiums auf Chlorpikrin, resp. Chloroform, und Toluol bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

Die von Elbs[1]) zur Darstellung von Triphenylmethan benützte Methode wurde von demselben auch zur Synthese anderer Verbindungen verwendet, indem er statt des Benzols Phenol, Naphtalin und Phenanthren zur Einwirkung brachte. Dadurch erhielt er Aurin, Trinaphtylcarbinol und ein dem Naphtalinderivat entsprechendes Phenanthrenproduct.

Es war nun zu erwarten, dass sich bei Anwendung von Toluol statt Benzol nach dieser Methode das dem Triphenylmethan homologe Tritolylmethan erhalten lassen würde; man hätte den Process dann nach folgender Gleichung verlaufend zu erwarten:

$$4C_7H_8 + CCl_3NO_2 = (C_7H_7)_3CH + 3HCl + C_7H_7NO_2.$$

Es zeigte sich jedoch bald, dass man dabei nicht zum Ziele gelangt. Es entstand zwar ein gelbliches Oel, welches sich an der Luft rasch dunkel färbte und dickflüssig wurde. Ein Versuch, aus dieser Masse durch Bromiren ein krystallinisches Product zu gewinnen, führte nicht zu dem gewünschten Resultate.

[1]) B. B. XVII. 1275.

Das hierbei angewandte Mengenverhältniss war 3—4 Mol. Toluol, 1 Mol. Chlorpikrin und 1 Mol. Aluminiumchlorid.

Es wurden nun die Verhältnisse zwischen den Mengen von Chlorpikrin, Toluol und Aluminiumchlorid in mannigfacher Weise abgeändert, ferner die Dauer der Einwirkung und die Temperatur, allein trotzdem gelang es nicht, ein einheitliches Product zu erhalten. Das bei der Destillation mit Zinkstaub erhaltene Oel wurde immer nach kurzer Zeit dickflüssig. Die Reaction findet unter starker Salzsäureentwicklung statt, dabei ist die Einwirkung eine so heftige, dass in Folge dessen die Masse verharzt.

Es wurde daher zu dem Gemenge von Toluol und Chlorpikrin noch Schwefelkohlenstoff zugesetzt, welchen J. Klein[1]) als ein vorzügliches Verdünnungsmittel bei der Chloraluminiumreaction vorgeschlagen hat. Derselbe fand, dass, wenn er Schwefelkohlenstoff bei der Bereitung von Triphenylmethan aus Benzol und Chloroform anwandte, er eine viel bessere Ausbeute bekam. Dabei machte er die Beobachtung, dass es zweckmässig ist, bei dieser Darstellung des Triphenylmethans mit wenig Chloroform und grosser Verdünnung zu operiren. Es entsteht dann nur eine kleine Menge Diphenylmethan, während man bei Anwendung sehr grosser Mengen Chloroform jedesmal als Nebenproduct ziemlich viel Diphenylmethan erhält.

Friedel und Crafts erklären es sich derart, dass durch das Aluminiumchlorid das bereits gebildete Triphenylmethan zersetzt wird.

Die günstige Wirkung, die der Schwefelkohlenstoffzusatz ausübt, besteht nicht blos darin, dass er als Verdünnungsmittel dient, sondern auch darin, dass er

[1]) Inaug. Diss. Freib. 1884.

verhindert, dass die Temperatur höher als sein Siedepunct (45 ° C.) steigt.

Es wurden nun bei der Anwendung von Schwefelkohlenstoff ganz günstige Resultate erzielt. Da es nicht unwahrscheinlich schien, dass man, wenn statt Chlorpikrin Chloroform und Schwefelkohlenstoff verwendet wurde, denselben Effect erreichte, so wurde auch damit ein Versuch gemacht.

Ich erhielt jedoch blos im ersten Falle Tritolylmethan, während im letzteren Falle merkwürdigerweise ein Anthracenderivat, nämlich Dimethylanthracen entstand.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chlorpikrin und Toluol bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

Auf 1 Mol. Chlorpikrin und die 3—4fache Menge Toluol wurden 3 Mol. Schwefelkohlenstoff verwendet. Zu dem Gemenge wurden 2 Mol. Aluminiumchlorid langsam zugesetzt. Bei diesen Versuchen ist es nothwendig, dass der Kolben, worin sich die Masse befindet, mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht. Im Verlauf der Reaction entwickelten sich grosse Mengen von Salzsäuredämpfen, jedoch war die Entwicklung weniger stürmisch, als ohne Anwendung von Schwefelkohlenstoff. Die anfangs farblose Masse färbt sich braunroth und wird schliesslich ganz dickflüssig und undurchsichtig. Nachdem alles Chloraluminium zugesetzt ist, lässt man die Masse einige Stunden stehen und erwärmt sie dann noch 1—2 Tage auf dem Wasserbade, bis alle Salzsäureentwicklung aufgehört hat.

Die erkaltete Masse wird vorsichtig mit kleinen Mengen Wasser versetzt, wobei viel Salzsäure entweicht und die ganze Flüssigkeit sich sehr schnell er-

hitzt. Der Inhalt des Kolbens wird dabei theilweise fest.

Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf, wobei anfangs wegen des anwesenden Schwefelkohlenstoffs nicht sehr stark erhitzt werden darf, hinterbleibt im Kolben eine schwarze, zähe Masse, während das mit den Wasserdämpfen Uebergehende das überschüssige Toluol, sowie den Schwefelkohlenstoff und noch etwas unzersetztes Chlorpikrin enthält. Diese lassen sich vom Wasser durch einen Scheidetrichter trennen und können, nachdem sie einige Zeit mit Chlorcalcium in Berührung gewesen, von neuem verwendet werden.

Das feste Product wird zur Vertreibung des anhaftenden Wassers unter fortwährendem Umrühren auf 120° C erhitzt, bis die Masse ruhig fliesst; sodann mischt man sie gehörig mit einer kleinen Menge Zinkstaub, um das wahrscheinlich entstandene Tritolylcarbinol zu Tritolylmethan zu reduciren, und giesst sie in eine Retorte.

Die Destillation wird am besten in einem Muffelofen ausgeführt, da die Temperatur, bei der die Destillation beginnt, eine ganz beträchtliche ist. Es entweichen dabei dicke schwere Dämpfe in solcher Menge, dass die ganze Destillation nicht länger wie zehn Minuten in Anspruch nimmt. In der Vorlage condensiren sich die Dämpfe zu einem gelblichen Oel, welches sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löst. In der Retorte bleibt ein koaksartiger schwarzer Körper zurück.

Das gelbe Oel, welches in reichlicher Menge erhalten wurde, unterwarf ich nun der Untersuchung.

Zuerst wurde es durch Erhitzen auf 120° C. vom Wasser befreit, und dann destillirt, wobei das Destillat in fünf verschiedenen Portionen aufgefangen wurde. Diese

wurden einige Tage in den Eisschrank gestellt, allein nur aus dem zuerst überdestillirten Theile schieden sich in sehr geringer Menge kleine Kryställchen aus. Um zu prüfen, ob alle Fractionen ein und dasselbe Product repräsentiren, wurden von der zweiten und vierten Fraction Elementaranalysen gemacht. Es scheint, dass das Oel ein Gemenge der verschiedenen Isomeren von Tritolylmethan ist, welches das voraussichtlich feste p-Tritolylmethan (denn als Tritolylmethan wurde es durch die Verbrennung erkannt,) gelöst enthält. Der Siedepunct des Tritolylmethans liegt über 360° C.

Verbrennung vom ersten Theil.

1) 0,1804 gr Substanz ergaben 0,61125 gr CO_2 entsprechend 0,1667 gr C und 0,1165 gr H_2O entsprechend 0,01294 gr H.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}$:	Gefunden:
C	92,3 %	92,4 %
H	7,69 %	7,2 %.

2) Angewandte Menge Substanz 0,3445 gr, gefundene Menge CO_2 = 1,1561 gr entsprechend 0,3153 gr C und gefundene Menge H_2O 0,2437 gr entsprechend 0,02707 gr H.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}$:	Gefunden:
C	92,3 %	91,5 %
H	7,69 %	7,8 %.

Verbrennung vom zweiten Theil.

0,1244 gr Substanz gaben 0,4229 gr CO_2 entsprechend 0,1153 gr C und 0,087 gr H_2O entsprechend 0,00966 gr H.

	Berechnet für $C_{22}H_{22}$:	Gefunden:
C	92,3 %	92,6 %
H	7,69 %	7,7 %.

Tritolylmethylbromid.

$(C_7H_7)_3$

C Br.

Lässt man zu einer Lösung von Tritolylmethan in Schwefelkohlenstoff etwas mehr als die berechnete Menge Brom zufliessen und setzt dieses Gemisch dem Sonnenlicht aus, so tritt eine sehr lebhafte Bromwasserstoffsäureentwicklung ein. Durch wiederholtes Umschütteln wird der Process sehr begünstigt. Nach einiger Zeit scheidet sich am Boden des Gefässes ein dunkelrothes Oel ab, während die überstehende Flüssigkeit sich vollständig entfärbt. Schüttelt man nun um, so löst sich das Oel mit rother Farbe auf.

Das Ende der Reaction ist daran zu erkennen, dass keine Bromwasserstoffsäuredämpfe mehr auftreten. Man lässt nun die Lösung bis auf einen kleinen Rest eindunsten, wobei sich das Bromderivat in grossen, tafelförmigen Krystallen von dunkelrother Farbe ausscheidet, welche nach dem Auswaschen mit wenig Schwefelkohlenstoff fast farblos erscheinen. Dieselben zersetzen sich leicht schon beim Stehen an der Luft. Der Schmelzpunct wurde bei 152° C. gefunden. Die Ausbeute ist eine gute.

Brombestimmung.

Dieselbe wurde nach der Vollhardt'schen Methode gemacht. Zu diesem Zweck wurde eine abgewogene Menge des Bromids in kochendem Eisessig gelöst und diese Lösung in viel Wasser gegossen. Die dadurch entstandene Bromwasserstoffsäure wurde mit salpetersaurem Silberoxyd als Bromsilber gefällt und als solches gewogen. Bevor jedoch die Bromwasserstoffsäure mit salpetersaurem Silber gefällt wird, ist es nothwendig,

die in Wasser gegossene Lösung erst ein wenig zu erwärmen und dann zu filtriren, wobei das bei der Zersetzung des Bromids entstandene Tritolylcarbinol in Form von gelblichen Flocken auf dem Filter zurückbleibt. Diese wurden gut mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol und Aether gelöst. Beim Verdunsten der Lösung blieb ein gelbes Oel zurück, welches wahrscheinlich das Carbinol ist.

0,2132 gr Substanz gaben 0,1075 gr Ag Br entsprechend 0,04579 gr Br.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{21}Br$:
Br	21,5 %	21,9 %.

Die Analyse stimmt also auf das Tritolylmethylbromid.

Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Chloroform und Toluol bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff.

Das bei diesem Versuch angewandte Mengenverhältniss war 3—4 Theile Toluol, 3 Theile Schwefelkohlenstoff und 1 Theil Chloroform. Zu diesem Gemenge wurden 2 Theile Aluminiumchlorid in der bereits erwähnten Weise nach und nach zugesetzt. Die ganze weitere Behandlung des Productes geschah in der bei dem Versuch mit Chlorpikrin angegebenen Art. Die Salzsäureentwicklung war zuerst ziemlich schwach, begann aber bald lebhafter zu werden.

Es scheint, dass die Reaction durch das Sonnenlicht begünstigt wird. Die farblose Masse geht allmählich in ein dunkelroth gefärbtes und schliesslich ganz undurchsichtig und dickflüssig aussehendes Product über.

Beim Destilliren mit Wasserdampf erhält man einen festen schwarzen Körper, der vom Wasser durch Erhitzen befreit und darauf in einer Retorte im Muffel-

ofen destillirt wird. Die übergehenden, schweren Dämpfe verdichten sich schon im Hals der Retorte. Auch hier geht die Destillation sehr schnell vor sich. Das in grosser Menge erhaltene krystallinische, gelblich aussehende Destillat wird aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, woraus es in gelben, feinen Blättchen erhalten wird, welche sich in Aether, sowie in Benzol und Alkohol schwer lösen. Schwefelkohlenstoff löst sie leicht, besonders in der Wärme, beim Erkalten dieser Lösung erhält man die oben erwähnten Blättchen.

Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge ein Oel, welches seinem ganzen Aussehen nach als Tritolylmethan zu betrachten ist.

Die von H. Schwarz[1]) bei einem Versuche zur Darstellung von Tritolylmethan aus Chloroform, Toluol und Aluminiumchlorid erhaltenen gelben Blättchen sind unzweifelhaft identisch mit dem bei diesem Versuche erhaltenen Product. Während er den Schmelzpunct der Krystalle zu 215° C. angiebt, liegt derselbe bei den von mir erhaltenen bei 216° C.

Die Verbrennung ergab, dass hier ein Körper von der Zusammensetzung des Tetratolyläthans oder Tetratolyläthylens vorliegt.

Elementaranalyse.

0,1257 gr Substanz ergaben 0,4291 gr CO_2 entsprechend 0,117 gr C und 0,0813 gr H_2O entsprechend 0,00903 gr H.

	Berechnet für Tetratolyläthan:	Gefunden:
C	92,8 %	93 %
H	7,2 %	7,18 %.

Für Tritolylmethan stimmen die Analyse, aber nicht die Eigenschaften des Körpers.

[1]) B. B. XIV. 1528.

Es war somit zu vermuthen, dass, wie schon Schwarz gefunden, Tetratolyläthan oder Aethylen entstanden sein konnte, welcher Annahme die Analyse nicht widersprach, nur musste es auffallen, dass zu viel Kohlenstoff gefunden wurde. Doch war noch eine weitere Möglichkeit in Rücksicht zu ziehen, nämlich die Bildung eines Anthracenderivates, in unserem Falle des Dimethylanthracens.

	Berechnet für Dimethylanthracen:	Gefunden:
C	93,2 %	93,0 %
H	6,8 %	7,18 %.

Hatte doch schon Friedel und Crafts[1]) darauf aufmerksam gemacht, dass der Körper, welchen Schwarz für Tetraphenyläthylen ansprach, nicht diese Verbindung, sondern Anthracen sei. Dieselben erhielten nämlich bei der Behandlung von Benzol mit Methylenchlorid ausser Diphenylmethan noch Anthracen, während Schwarz[2]) bei derselben Reaction als Hauptproduct Triphenylmethan, sowie kleine Quantitäten von Tetraphenyläthylen erhalten zu haben glaubte. Die von diesem für das Tetraphenyläthylen gemachten Angaben in Betreff seiner Löslichkeit und Krystallform stimmen ganz mit den Eigenschaften des Anthracens überein, mit Ausnahme des Schmelzpuncts, den er bei 204° C. fand, indessen Anthracen bei 213° C. schmilzt. Die Analyse ergab ihm zudem Zahlen, welche ebensogut auf die Formel des Anthracens stimmen:

	Berechnet auf Anthracen:	Gefunden:	
		I	II
C	94,3 %	94,03 %	93,88 %
H	5,62 %	5,9 %	5,91 %

während, wenn man auf Tetraphenyläthylen berechnet, 93,97 % C und 5,91 % H verlangt werden.

---

[1]) B. B. XVII Referate S. 228. Bull. soc. chim. 41 322—327

[2]) B. B. XIV 1526.

grosse glänzende Blättchen, welchen eine schwachgelbe Färbung äusserst hartnäckig anhängt. Beim Sublimiren wird es rein weiss und besitzt alsdann eine blauviolette Fluorescenz, welche der des Anthracens ähnlich ist. Der Schmelzpunct liegt bei 200° C.

In Eisessig gelöst wird es von Chromsäure zu Dimethylanthrachinon oxydirt, gleichzeitig entsteht dabei aber noch ein anderer in Alkali unlöslicher Körper, welcher sich in Eisessig wenig löst, in gelben Nadeln sublimirt und einen höheren Schmelzpunct hatte.

Es gelang jedoch Van Dorp nicht, dieses Anthracenderivat in einen dem Alizarin entsprechenden Farbstoff überzuführen, weshalb Zinke bezweifelt, dass es Dimethylanthracen sei.

Ein isomeres Dimethylanthracen erhielt Braun aus den hoch siedenden Theilen der Anilinöle. Dieses ist jedoch sehr wahrscheinlich mit dem obigen Producte identisch und wurde von Wachendorff und Zinke[1]) genau untersucht. Dasselbe löst sich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig schwer, leicht in der Hitze, woraus sich beim Erkalten glänzende, gelbliche Blättchen abscheiden. Dieselben zeigen Atlasglanz und schmelzen bei 224—225° C. und sublimiren ähnlich wie Anthracen.

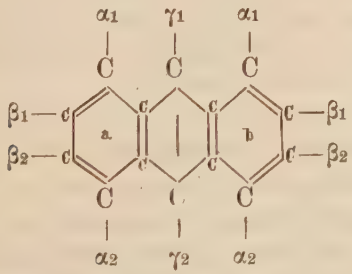
Bei der Oxydation mit Chromsäure lieferten sie Dimethylanthrachinon (Schmelzpunct 155° C.), Methylanthrachinoncarbonsäure und Anthrachinoncarbonsäure. Wurde statt Chromsäure und Eisessig ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure angewandt, so erhielten sie ebenfalls ein Chinon und Chinoncarbonsäure.

[1]) B. B. X. 1482.

Das so erhaltene Chinon ist in seinen Eigenschaften aber verschieden von Dimethylanthrachinon und besteht aus einem Gemisch von Dimethylanthrachinon und gewöhnlichem Anthrachinon. Dies zeigt, dass bei der Oxydation die CH_3 Gruppen durch Wasserstoff ersetzt werden können, und dass unter gewissen Umständen das Dimethylanthracen sogar gänzlich in Anthrachinon übergeführt werden kann.

Mit diesem von Braun beschriebenen Dimethylanthracen stimmt dasjenige, welches Friedel und Crafts erhalten hatten, vollständig überein, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass sie ein und denselben Körper vor sich hatten.

Das von mir erhaltene Dimethylanthracen, welches in grünlichgelben Blättchen krystallisirt, wurde durch Sublimation gereinigt, wodurch man es in gelblich weissen Blättchen erhält, die bei 216° C. schmelzen. Dieses Product ist also ein mit den beiden beschriebenen Dimethylanthracenen isomerer Körper, von welchen der Theorie nach 14 möglich sind:



1) $a\alpha_1\beta_1$
2) $a\alpha_1\beta_2$
3) $a\alpha_1\alpha_2$
4) $\gamma_1\gamma_2$
5) $a\alpha_1 b\alpha_1$
6) $a\alpha_1 b\alpha_2$
7) $a\alpha_1 b\beta_1$
8) $a\alpha_1 b\beta_2$
9) $a\beta_1 b\beta_1$
10) $a\beta_1 b\beta_2$
11) $\gamma_1 a\alpha_1$
12) $\gamma_1 a\alpha_2$
13) $\gamma_1 a\beta_1$
14) $\gamma_1 a\beta_2$

Oxydation des Dimethylanthracens zu Dimethylanthrachinon.

Die Oxydation wurde folgendermassen ausgeführt. Eine bestimmte Menge Dimethylanthracen (1 Mol.) wurde in heissem Eisessig gelöst und diese Lösung in der Wärme (am besten erhitzt man auf dem Wasserbade) langsam mit einem mässigen Ueberschuss einer Lösung von Chromsäure in Eisessig (2 Mol. Chromsäure) versetzt. Die Masse wird dabei schnell oxydirt, ohne dass dabei eine Kohlensäureentwicklung vor sich geht. Nachdem alle Chromsäure zugesetzt, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Product in Wasser gegossen, woraus sich dann gelblich weisse Flocken abschieden. Es wurde nun filtrirt und der auf dem Filter bleibende Rückstand mit Wasser ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirten gelbliche Nadeln heraus, welche abgepresst und dann sublimirt wurden. Man erhielt so glänzende, farblose Nadeln, die bei 158° C. schmolzen.

Durch die von Graebe angegebene Reaction zur Nachweisung von Anthrachinon wurde festgestellt, dass es ein Anthrachinonderivat ist.

Das von Wachendorff und Zinke[1]) erhaltene Dimethylanthrachinon krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen hellgelben Nadeln, welche bei 155° C. schmelzen und bei höherer Temperatur in fast farblosen federförmig gruppirten glatten Nadeln sublimiren. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löst es sich leicht, ebenso in heissem Petroläther, weniger leicht in kaltem. Gegen Kalilauge und Zinkstaub verhält es sich wie gewöhnliches Anthrachinon.

[1]) B. B. X. 1482.

Wie es scheint, wird bei der Oxydation mit Chromsäure das aus Chloroform, Toluol und Aluminiumchlorid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff entstandene Dimethylanthracen glatt in Dimethylanthrachinon verwandelt.

Die Versuche mit Chloroform, Toluol und Aluminiumchlorid wurden noch weiter fortgesetzt und zwar so, dass bei dem einen ein grosser Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff angewandt wurde, um über die Wirkungsweise des letzteren als Verdünnungsmittel näheren Aufschluss zu erhalten, während bei dem andern der Schwefelkohlenstoffzusatz unterlassen wurde.

Versuch I.

Das hierbei angewandte Mengenverhältniss war so, dass auf 1 Theil Chloroform nur 2 Theile Toluol, aber 3 Theile Schwefelkohlenstoff kamen. Auf dieses Gemenge wurde 1 Theil Aluminiumchlorid einwirken lassen. Hierbei war zu erwarten, dass der Process in der Richtung verlief, dass nur Dimethylanthracen entstünde.

Das bei der Destillation erhaltene Product bestand jedoch aus einem Gemenge zweier Körper, von welchen der eine als Dimethylanthracen, der andere als Tritolylmethan anzusehen ist.

Versuch II.

Ein Gemenge von 1 Theil Chloroform und 3—4 Theilen Toluol wurde mit 1—2 Theilen Aluminiumchlorid behandelt. Die Destillation lieferte gleichfalls zwei verschiedene Producte, nämlich ein in grösserer Menge entstandenes Oel, welches sich als ein Gemenge von Di- und Tritolylmethan erwies, sowie ein in gelben Blättchen krystallisirender Körper, der jedoch nur in untergeordnetem Maasse erhalten und sogleich als Dimethylanthracen erkannt wurde.

Die bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen.

1) Bei den Synthesen mit Toluol, Chloraluminium und Chlorpikrin bezw. Chloroform erweist sich die von J. Klein empfohlene Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff als sehr vortheilhaft.

2) Aus Chlorpikrin, Toluol und Chloraluminium erhält man bei Verdünnung mit Schwefelkohlenstoff ein Produkt, das bei der Destillation mit Zinkstaub eine gute Ausbeute an Tritolylmethan neben wenig Ditolylmethan liefert.

3) Ersetzt man in obiger Reaktion das Chlorpikrin durch Chloroform, so entsteht als Hauptprodukt Dimethylanthracen neben Tritolylmethan und Ditolylmethan.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im Laboratorium der Universität Freiburg i. B. auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie den Herren Prof. Dr. C. Willgerodt und Privatdocent Dr. Elbs für die mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Dezember 1884.

Otto Wittich.

Berichtigungen.

Seite	16	Zeile	2	von	unten	statt	luftrockenen luftrockenen;
„	19	„	6	„	„	„	Toloduin Toluidin;
„	25	„	6	„	oben	„	Fraction Portion.